Über Derivate des p-Dimethylindigos

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Carl Blumenreuter

aus **Berlin**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1911

Ref.: Professor Dr. Kunckell.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0009

Einleitung.

Der Indigo ist einer der ältesten und bekanntesten blauen Farbstoffe. Schon Plinius und Dioskorides kennen ihn unter den Namen Indicum und berichten, daß dieser blaue Farbstoff nächst dem Purpur in hohem Ansehen stand und in der Medizin und Malerei verwendet wurde. Auch den Ägyptern muß der Indigo bekannt gewesen sein, denn es ist erwiesen, daß der blaue Farbstoff, den man bei einigen Mumienfunden bemerkt hat, Indigo ist. Nach Europa ist er erst nach Erschließung des Seeweges nach Ostindien, also zu Beginn des 16. Jahrhunderts, gelangt.

Der Indigo wird aus verschiedenen Pflanzen, insbesondere aus Indigofera-Arten, gewonnen. Er kommt in diesen nicht fertig gebildet vor, sondern in Gestalt von Indicum, $C_{52}H_{34}N_2O_{34}$, das wahrscheinlich das Glukosid des Indoxyls ist und das beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Dextrose und Indoxyl gespalten wird.

$$C_{52}H_{34}N_2O_{34} + 4\,H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 6\,C_6H_{12}O_6.$$

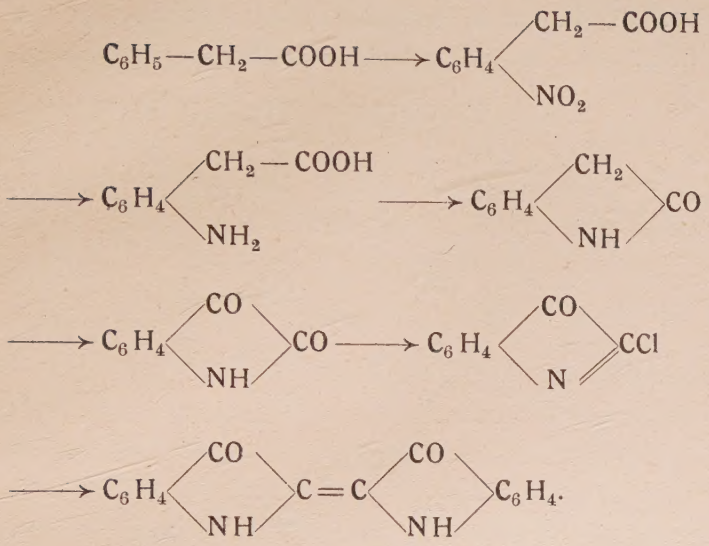
Als Nebenprodukte bilden sich Indirubin (Indigorot) und Indifulvin (Indigobraun). Indoxyl oxydiert sich dann auf Kosten des Luftsauerstoffs zu Indigo.

Das auf diese Weise gewonnene natürliche Produkt des Handels bildet blaue Brocken und ist je nach der Sorte von verschiedenem Gehalt an Indigoblau, dem Hauptbestandteil des käuflichen Indigos. Mit dem alljährlich in großen Quantitäten hergestellten Pflanzenprodukt ist in der Neuzeit der auf synthetischem Wege gewonnene künstliche Indigo in so scharfe Konkurrenz getreten, daß sich die Indigoplantagen jetzt kaum noch rentieren.

Die Synthesen des Indigoblaus bedeuten unter den verschiedenen Zweigen der synthetisch-organischen Chemie einen der wissenschaftlich und technisch wichtigsten. Hauptsächlich ist es v. Baeyer gewesen, der durch seine klassischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Indigochemie hervorragendes geleistet hat. Er selbst führt in seinem Vortrag „Zur Geschichte der Indigosynthese" folgendes aus: *„Der künstliche Indigo hat im Jahre 1870 das Licht der Welt erblickt, als ich im Verein mit meinem damaligen Schüler Emmerling das Isatin durch phosphorhaltigen Dreifach-Chlorphosphor in den Farbstoff überführte. Da man zu dieser Zeit das Isatin nur aus dem Indigo herstellen konnte, so wurde diese Synthese erst zu einer vollständigen, als ich am 6. Juni 1878 das Isatin aus der Phenylessigsäure künstlich darstellte."*

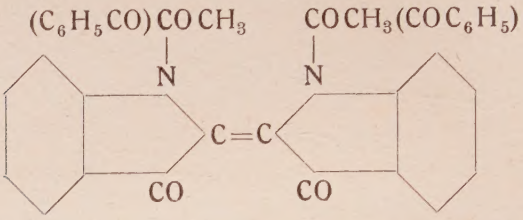
Diese historisch wichtige Reaktion, durch die v. Baeyer gleichzeitig die Konstitution des Indigos vollständig und einwandsfrei aufklärte, verläuft folgendermaßen[1]):

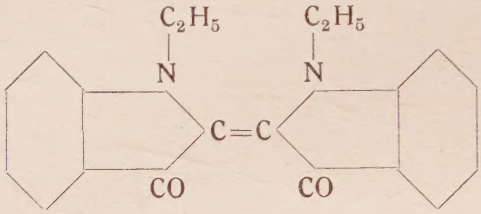
[1]) Berichte, III, 514; XI, 1228, 1296; XII, 456.



Die Synthesen, nach denen jetzt Indigo hergestellt und als Handelsprodukt gewonnen wird, sind zur Zeit schon fast auf 10 angewachsen. Auch ist die Technik immer mehr bemüht, sich durch Darstellung der verschiedensten Indigos, die nach vielen Patenten leicht zu gewinnen sind, den geschätzten Farbstoff bedeutend zu verbilligen. Vermittels der Reaktionen, welche zur Synthese des Indigoblau geführt haben, sind dann im Laufe der Zeit verschiedene Substitutionsprodukte erhalten worden. Da in der Konstitutionsformel nach v. Baeyer ein Sechsring und ein Fünfring enthalten ist, so müssen zwei Arten von Indigoderivaten möglich sein. Denn einerseits kann der Substituent durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in den Benzolring treten, und andrerseits ist auch das Wasserstoffatom

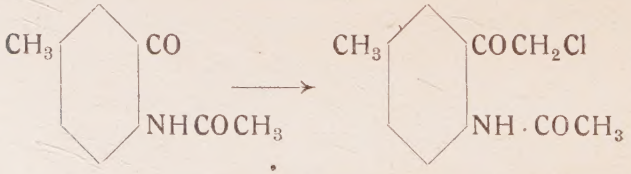
der NH-gruppe im Fünfring leicht substituierbar. So kennt man einen Diacetyl-, Dibenzoyl-, Diäthylindigo,



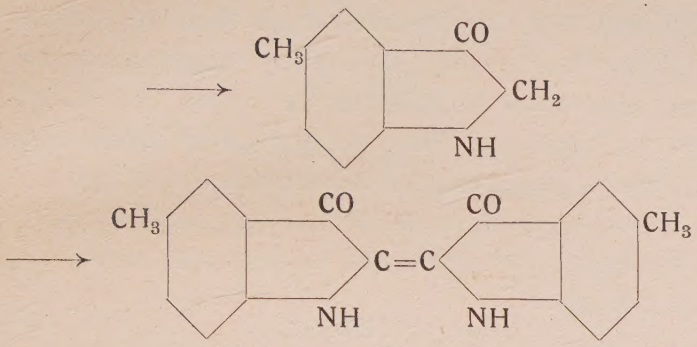


welche die eingetretene Gruppe am Stickstoffatom des Fünfringes führen. Zur zweiten Art, den im Sechsring substituierten Indigos, gehören die Homologen, die Halogen-, Nitro- und Amidoderivate des Indigos.

Treutler[1]) stellte aus Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon den p-Dimethylindigo her, erhielt ihn aber nur in geringer Menge, weil sich nach seiner Ansicht das Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon nur in geringer Ausbeute im hellen Sonnenlicht bildete.



[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock 1900.



Von den vielen anderen Synthesen des Indigos und seiner Derivate mögen noch kurz diejenigen erwähnt werden, die zur Darstellung von Dimethylindigo geführt haben.

Einen p-Dimethylindigo will Eckeroth[1]) aus p-Chloracettoluid und p-Tolylglycin erhalten haben. Diese Reaktion wird jedoch von Heumann[2]) heftig bestritten und zwar unter Hinweis darauf, daß chemisch reines p-Tolylglycin im Gegensatz zu anderen aromatischen Glycinen die Indigoreaktion nicht gibt. Auch Konowaloff[3]) hat einen methylierten Indigo erhalten und zwar aus Nitro-m-toluylaldehyd.

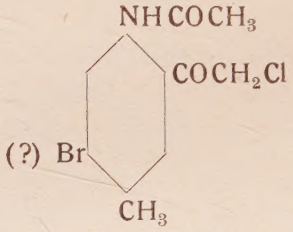
Die mir gestellte Aufgabe bestand nun zunächst darin, das Ausgangsmaterial für den von Treutler[4]) hergestellten p-Dimethylindigo, das Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon in größerer Ausbeute und zu jeder Zeit zu erhalten.

Nachdem mir dieses, wie ich im experimentellen Teil später angeben werde, nach vielen Versuchen

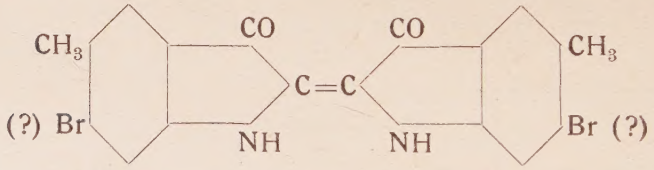
[1]) Berichte, XIV, 693.
[2]) Berichte, XXIV, 1346.
[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 31, 54—56.
[4]) Inaugural-Dissertation, Rostock 1900.

gelungen war, lag es nahe, durch Einführen anderer Gruppen in das Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon zu Indigoarten zu gelangen, die neben der Methylgruppe auch noch die in das Aminochlorketon eingeführten entsprechenden Substituenten enthielten.

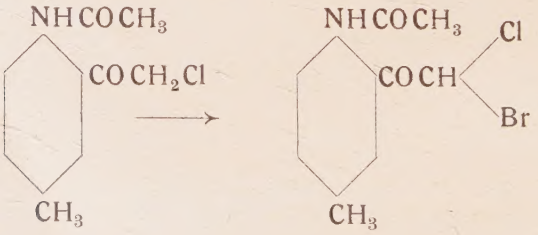
Ich versuchte zunächst das Ausgangsmaterial zu bromieren, indem ich hoffte zu folgender Verbindung zu gelangen.



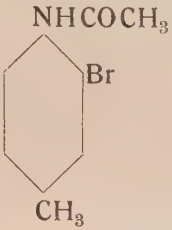
Wäre mir dies gelungen, so hätte ich durch Behandeln mit Natronlauge unbedingt einen Dibromdimethylindigo erhalten müssen.



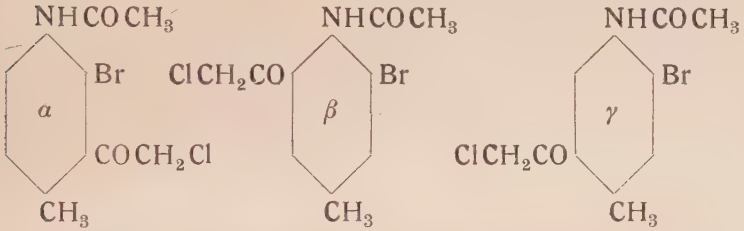
Die Bromierung erfolgte jedoch in der Seitenkette unter Bildung von Acetamino-p-methyl-o-chlorbromacetophenon.



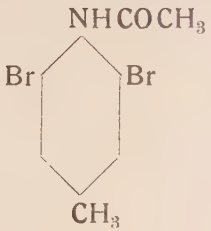
Um zum Ziele zu gelangen, ging ich vom m-Brom-p-acettoluid aus,



und versuchte in dieses den Chloracetylrest einzuführen. Derselbe konnte in Ortho- (α), Meta- (β) oder Parastellung (γ) zum Bromatom treten:

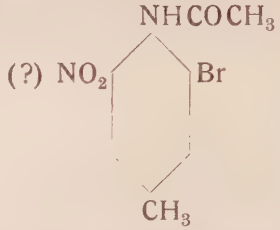


Wroblewsky[1]) erhielt durch Einleiten von Bromdampf in salzsaures p-Toluidin das 3,5-Dibrom-4-toluidin, aus welchem dann F. Ulffers und A. v. Janson[2]) durch Acetylierung das Acet-m, m-dibrom-p-toluidin herstellten.

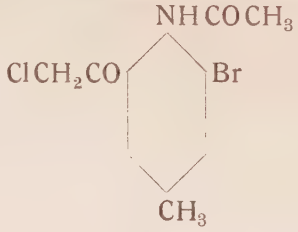


[1]) Annalen, 168, 188.
[2]) Berichte, 27, 99.

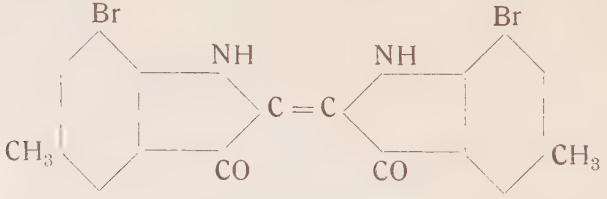
Ferner gelangte derselbe Forscher (Wroblewsky[1]) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Brom-p-acettoluid zu dem Acet-brom-nitrotoluidin, in welchem er aber die Stellung der Nitrogruppe nicht sicher nachgewiesen hat.



Aus den Arbeiten von Kunckell und seinen Schülern[2]) geht hervor, daß die Chloracetylgruppe in vielen Fällen wie ein Substituent 1. Klasse reagiert. Daher war die Bildung folgender Verbindung anzunehmen,



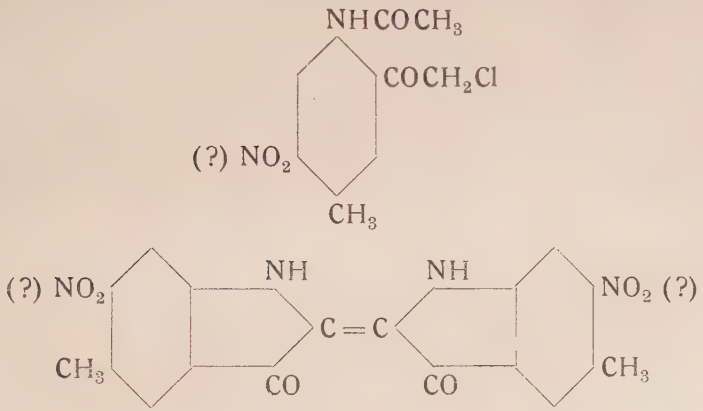
die durch Behandeln mit Natronlauge dann in Dibrom-dimethylindigo übergehen mußte.



[1]) Annalen, 192, 202.
[2]) Dissertationen von Treutler, Hecker; Rostock 1900.

Wie ich im experimentellen Teil angegeben habe, gelangte ich durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf m-Brom-p-acettoluid zu einer Verbindung, in welcher der Chloracetylrest orthoständig zur Methylgruppe war.

Ein anderer naheliegender Gedanke war die Nitrierung des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons. Diese Reaktion gelang verhältnismäßig leicht, so daß ich hoffen konnte, in diesem Falle durch Erhitzen mit Natronlauge einen Dinitro-dimethyl-indigo zu erhalten.

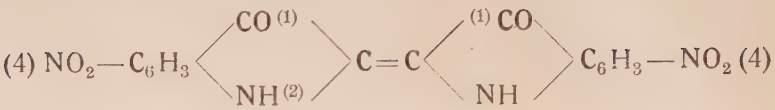


Da der Dimethylindigo ganz das Verhalten des gewöhnlichen Indigos zeigt, war zu erwarten, daß sich auch der nitrierte Dimethylindigo in seinen Eigenschaften dem Nitroindigo anschließen würde. Von diesem Nitroindigo sind in der Literatur zwei Isomere angegeben.

Friedländer und P. Cohn[1]) erhielten ein Nitroderivat des Indigos über den o-p-Dinitrobenzaldehyd.

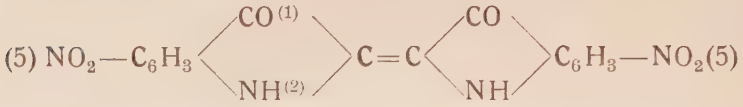
[1]) Monatshefte für Chemie 23, 543; Centralblatt 1902, II, 741.

Er hat die Formel



und bildet ein dunkelblaues Pulver, welches sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst und durch anhydridhaltige Schwefelsäure entfärbt wird.

Isomer mit diesem ist der von A. v. Baeyer[1]) aus Nitroisatin erhaltene Nitroindigo der Formel:



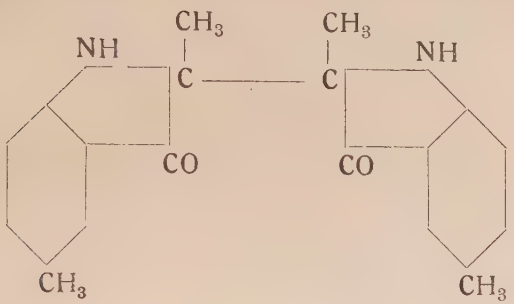
Dieser ist im Gegensatz zu dem Friedländerschen Produkt kirschrot, löst sich in Phenol und kristallisiert aus dieser Lösung in mikroskopischen Kristallen.

Indem ich das Nitroderivat des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons mit Natronlauge behandelte, erhielt ich zwei Substanzen, die in ihren Eigenschaften keinem der oben beschriebenen Nitroderivate des Indigos glichen und die ihrer Zusammensetzung nach auch dem Dinitro-dimethylindigo nicht entsprachen. Die vielfach wiederholten Versuche ergaben vielmehr, daß sogar durch Einwirkung von stark verdünnter Natronlauge der intermediär gebildete Dinitro-dimethylindigo eine weitgehende Zersetzung erleidet, indem die Nitrogruppe eliminiert wird und Oxydationsprodukte, vielleicht Derivate der Amino-oxytoluylsäure, gebildet werden.

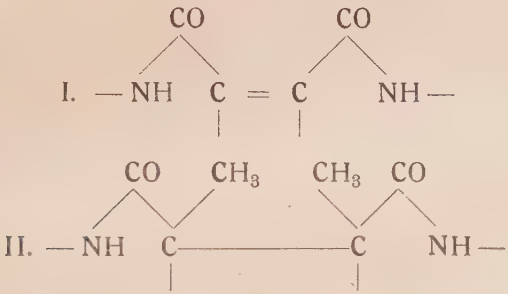
---

[1]) Centralblatt 1903, I, 291.

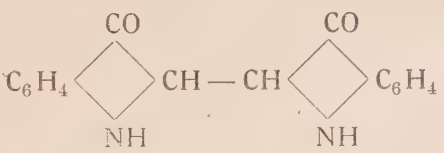
Zum Beweise, ob Verbindungen der Formel,



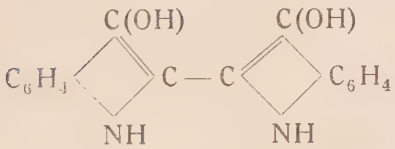
d. h. Indigoderivate, in denen je eine Bindung der chromophoren (I.) Gruppe durch Methyl (II.) ersetzt ist,



Farbstoffcharakter tragen, oder ob sie als Derivate des Indigoweiß

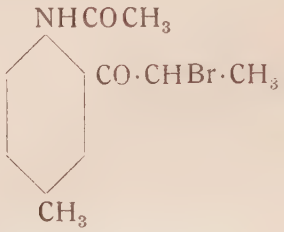


oder:



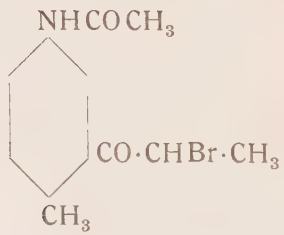
durch Oxydation oder Umlagerung in entsprechende Derivate mit zwei doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen übergehen, führte ich folgendermaßen aus:

Indem ich auf p-Acettoluid Brompropionylbromid einwirken ließ, durfte ich hoffen, das o-Brompropionyl-p-Acettoluid, wenn auch vielleicht in geringer Menge, zu erhalten.



Von diesem glaubte ich durch Einwirkung von Natronlauge, analog der Reaktion beim o-Chloracetyl-p-acettoluid, zu einem Indigoderivat zu gelangen, welches im Fünfring, und zwar an den durch doppelte Bindung verbundenen Kohlenstoffatomen, durch Methyl substituiert sein mußte.

Leider schlugen diese Versuche, trotz vieler Bemühungen, fehl, indem sich bei der Einwirkung von Brompropionylbromid auf p-Acettoluid nur die Metaverbindung



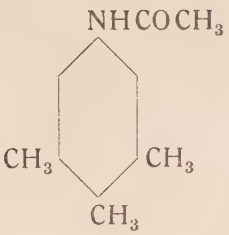
bildete und nicht, wie bei der gleichen Reaktion mit Chloracetylchlorid, ein Gemisch des Ortho- und Metaderivates.

Weiter versuchte ich den Chloracetylrest in das symmetrische m-Xylidin einzuführen.

Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst das Acetxylid auf eine bisher noch nicht bekannte Weise dar, indem ich das symmetrische m-Xylidin in Benzol löste, die Lösung mit Essigsäureanhydrid versetzte und ungefähr 24 Stunden stehen ließ. Die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf dieses Acetxylid lieferte das Chloracetylacetxylid, eine für die Synthese wertvolle Verbindung, die leicht mit primären Aminen und einigen anderen Substanzen reagiert, in guter Ausbeute.

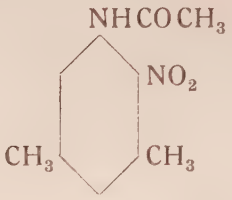
Über das symmetrische m-Xylidin ist, wohl des teuren Preises wegen, bisher wenig gearbeitet worden.

Zuerst hat Limpach[1]) aus symmetrischem m-Xylidin ein Trimethyl-Derivat durch Kernmethylierung erhalten; darin befindet sich die 3. Methylgruppe an folgender Stelle:

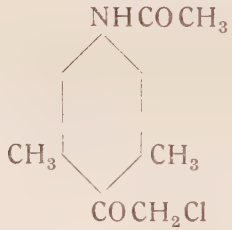


[1]) Berichte, 21, 643.

Ferner gelangten E. Noelting und Forel[1]) durch Nitrierung zum Nitro-(s)-m-Xylidin:



Ließ ich nun Chloracetylchlorid auf symmetrisches m-Xylidin einwirken, so bildete sich in reichlicher Menge eine Verbindung, in welcher der Chloracetylrest in Parastellung zur Acetaminogruppe stand.



Durch die erhaltenen Körper habe ich mit Sicherheit bewiesen, daß die bevorzugte Stellung der Chloracetylgruppe, bei Gegenwart einer Acetamino- und einer zu dieser in Parastellung befindlichen Methylgruppe, die Metastellung zur ersten ist. Nur unter besonderen Bedingungen, wie z. B. bei der Bildung des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons, entsteht neben der Meta-

[1]) Berichte, 18, 2679.

verbindung ein Teil der isomeren Orthosubstanz. Ist die Metastellung besetzt, wie im 1-, 3-, 5-Acetxylid, so tritt die Chloracetylgruppe in die Parastellung zum Acetaminorest.

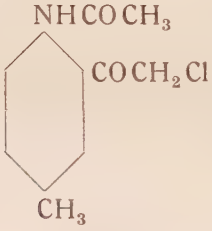
Die dargestellten Verbindungen, welche ich aus obigen Chloracetylprodukten bekommen habe, werde ich im experimentellen Teil näher beschreiben.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des Acetamino-p-methyl-chloracetophenons.

Einwirkung von Chloracetchlorid auf p-Acettoluid.

Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon.



Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid entstehen, wie bereits von Treutler[1]) festgestellt wurde, zwei Produkte, nämlich zwei Isomere, die Ortho- und die Metaverbindung des Acetamino-p-methylchloracetophenons. Von diesen ist das Orthoderivat das wichtigere, weil es durch Einwirkung von Natronlauge und den Sauerstoff der Luft in Dimethylindigo übergeht. Treutler[1]) erhielt die Orthosubstanz in geringer Menge aus:

[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock 1900.

15 g Chloracetylchlorid,
10 g p-Acettoluid,

bei Gegenwart von

25 g Aluminiumchlorid und
20 g Schwefelkohlenstoff.

Nach seinen Angaben betrug die Ausbeute ungefähr 10 % der verarbeiteten Substanz.

Wegen des oben angegebenen wichtigen Überganges in Dimethylindigo versuchte ich, die Orthoverbindung in größerer Ausbeute zu erhalten, indem ich die Reaktion unter den verschiedensten Bedingungen verlaufen ließ.

Zunächst änderte ich die angegebenen Gewichtsmengen des p-Acettoluids und des Chloracetylchlorides. Da ich hiermit nicht den gewünschten Erfolg hatte, so hoffte ich durch Anwendung einer größeren Menge Aluminiumchlorid zum Ziele zu gelangen. Obgleich auch diese Gewichtsveränderung die Bildung der Orthoverbindung nicht wesentlich förderte, so konnte ich doch hierbei beobachten, daß die Einleitung der Reaktion, bezüglich ihrer Heftigkeit, für den Erfolg von Einfluß war. Bei meinen späteren Versuchen arbeitete ich dann immer mit 25 g Aluminiumchlorid und setzte diese Menge dem Reaktionsgemisch auf einmal zu. Anscheinend wird hierbei der Prozeß durch die plötzliche, heftige Einwirkung zu gunsten der Orthoverbindung beeinflußt. Auch die Qualität des Aluminiumchlorides war von großer Bedeutung, denn mit selbsthergestelltem (gleich verarbeitet) Aluminiumchlorid erhielt ich eine verhältnismäßig viel größere Ausbeute, als mit käuflichem.

Ferner untersuchte ich mehrfach die Angabe Treutlers, daß die Bildung der Orthosubstanz sich besser im Sonnenlichte vollziehe. Ich fand, daß dieses zwar eine Temperaturerhöhung und somit auch eine etwas heftigere Reaktion bewirkte, daß es aber auf die resultierende Menge des Orthoderivates ohne nennenswerten Einfluß war. Den Beweis erbrachte ein im Dunkeln angestellter Versuch, der mir ebensoviel Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon lieferte, wie der im Sonnenlicht ausgeführte.

Auf Grund aller dieser Untersuchungen habe ich dann fernerhin die Substanz folgendermaßen dargestellt.

In einen vollständig trockenen Erlenmayer-Kolben gab ich

9 g p-Acettoluid,
20 g über Chlorkalzium getrockneten Schwefelkohlenstoff,
20 g Chloracetylchlorid
und fügte zu dieser Mischung
25 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid auf einmal hinzu.

Das Reaktionsgemisch brauste heftig auf, wobei eine starke Erwärmung eintrat. Nach kurzer Zeit färbte es sich rötlich, allmählich grünlich und schließlich, indem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte, rein grün. Den farblosen, oberen Teil, den Schwefelkohlenstoff, dampfte ich ab und goß die grüne zähflüssige Masse in mit Salzsäure versetztes Eiswasser. Unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe zer-

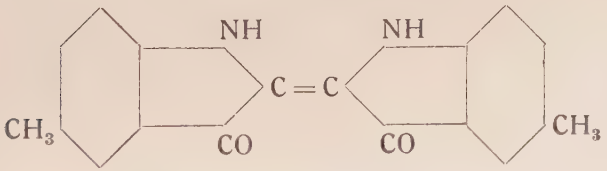
setzte sich nun die gebildete Doppelverbindung, und es schied sich eine weiße, bisweilen hellgelbe Masse aus. Diese filtrierte ich ab, trocknete sie auf Ton und löste sie in möglichst wenig Alkohol. Aus dieser alkoholischen Lösung kristallisierte nach einiger Zeit das Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon in gelblich gefärbten Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren erhielt ich ein rein weißes Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 183° C. lag.

Das so erhaltene Chlorketon ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute betrug 15—20 %.

Einwirkung von Natronlauge auf Acetamino-p-methyl-o-ω-chloracetophenon.

p-Dimethylindigo.

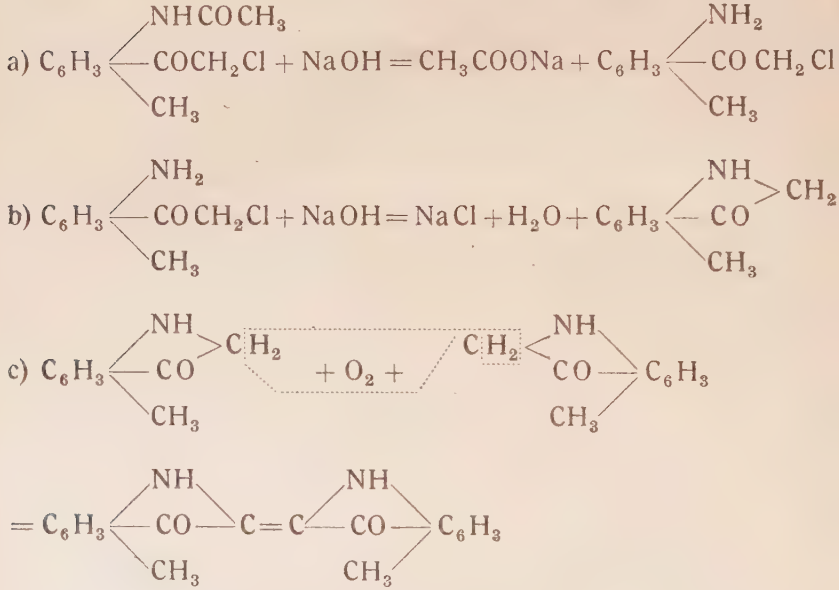


Diese Verbindung erhielt Treutler aus dem Acetylamino-p-methyl-o-chloracetophenon durch Kochen mit Lauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd[1]).

Nach den von mir angestellten Versuchen kann man das Orthoderivat quantitativ in Dimethylindigo

[1]) Inaugural-Dissertation 1900 (Treutler); Berichte 33, 2648.

überführen, wenn man es mit 7½ % Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz geht hierbei in Lösung, indem sich die Flüssigkeit gelbrot färbt. Nach einiger Zeit tritt eine grüne Färbung ein, und der Dimethylindigo scheidet sich (schneller beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd) allmählich in blauen Flocken ab. Die Reaktion geht so vor sich, daß sich zunächst p-Methylindoxyl und dann durch den Sauerstoff der Luft Dimethylindigo bildet.



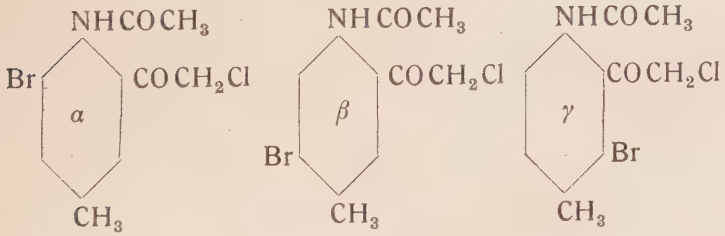
Dieser ist *löslich* in *Xylol, Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Anilin und Paraffin,* unlöslich in Wasser, und zwar lösten ihn *Xylol* und *Äther* mit *rotvioletter, Alkohol* mit *violetter, Chloroform* und *Eisessig* mit *blauer* Farbe.

Einwirkung von Brom auf Acetamino-p-methyl-o-ω-chloracetophenon.

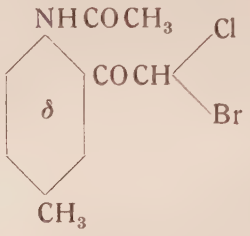
Bei den Versuchen, eine Bromverbindung des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons herzustellen, stieß ich zunächst auf ziemliche Schwierigkeiten. Einerseits ging hierbei viel Zeit und Material verloren, andrerseits waren auch die Resultate anfangs immer negativ. Erhitzte ich nämlich die Substanz im Einschmelzrohr mit der berechneten Menge Brom im Bombenofen, so erhielt ich nach dem Eingießen in Wasser, stets ein schwarzes Produkt, das sich nicht umkristallisieren ließ. Schließlich gelangte ich zum Ziel, indem ich die Bromierung bei niedrigerer Temperatur, und zwar auf dem Wasserbade vornahm. Auf diese Weise bekam ich denn auch eine gut kristallisierende Verbindung, welche als Rohprodukt den Schmelzpunkt 136° C. zeigte.

Bei der Bromierung des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons waren nun folgende Reaktionsmöglichkeiten zu beachten:

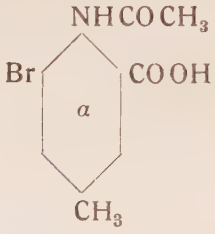
Erstens konnte das Brom in den Kern eingetreten sein, in welchem Falle ich Verbindungen der Formeln α, β und γ erhalten mußte.

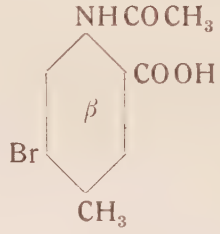


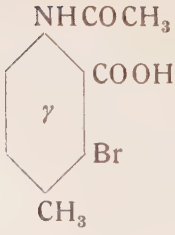
Zweitens war es möglich, daß das Brom in die Seitenkette substituiert war, wonach dann eine Substanz der Formel δ hätte entstehen müssen.

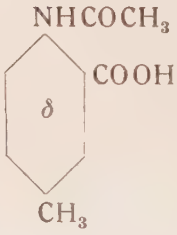


Die Stellung des Broms glaubte ich zunächst dadurch beweisen zu können, daß ich die erhaltene Verbindung in saurer Lösung oxydierte; ich hätte dann eine der folgenden Säuren erhalten müssen:





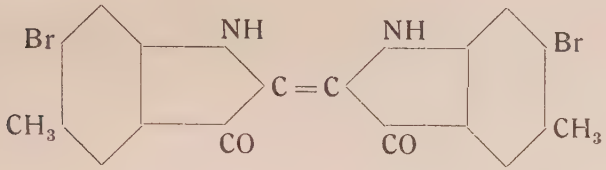




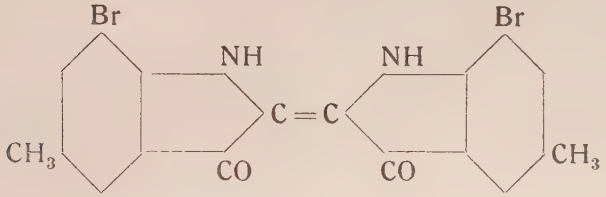
Da die Oxydation aber in keinem Falle gelang, so behandelte ich nun das Bromderivat mit Natronlauge. War die Formel γ die richtige, so mußte ich unter Abspaltung von Chlor und Brom den Dimethylindigo bekommen.

Stand dagegen das Brom im Kern (Formel α und β), so mußte sich beim Erhitzen mit Lauge einer der drei isomeren Dibromdimethylindigo bilden.

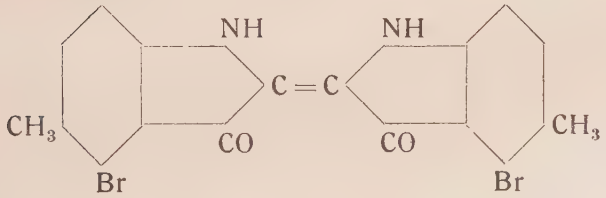
I.



II.



III.



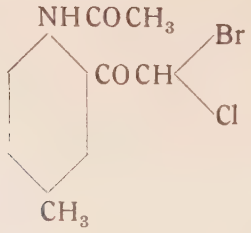
Daher übergoß ich 1,5 g des in Frage kommenden Körpers mit 30 ccm 7½ % Natronlauge und erwärmte diese Mischung einige Zeit auf dem Wasserbade.

Die anfangs gelbliche Lösung färbte sich allmählich dunkler und schließlich, unter Abscheidung blauer Flocken, blaugrün. Um eine schnellere Bildung des Indigo zu veranlassen, verdünnte ich mit Wasser und fügte Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Den abfiltrierten Niederschlag wusch ich aus, trocknete ihn bei 100° C.

und prüfte ihn dann am Kupferdraht auf Halogen. Eine Halogenreaktion trat jedoch nicht ein, was mir bezeugte, daß das entstandene Produkt nur Dimethylindigo war. Zwecks Nachweis des abgespaltenen Broms in der Flüssigkeit säuerte ich mit Salzsäure an und versetzte mit einigen Tropfen Chlorwasser und wenigen Kubikzentimetern Chloroform. Nach dem Schütteln trat eine deutliche Bromreaktion ein, indem sich das Chloroform gelb färbte.

Durch diesen Versuch hatte ich somit bewiesen, daß die Bromierung des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons in der Seitenkette stattgefunden hatte, d. h. daß der erhaltenen Verbindung die folgende Konstitution zukommt:

Acetamino-p-methyl-o-ω-chlorbromacetophenon.



Um dieses darzustellen, löste ich 2 g Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon in 30—40 ccm Eisessig, erwärmte die Lösung auf 60° und setzte die berechnete Menge Brom (1,5 g) in folgender Weise hinzu: In die 60° warme Lösung gab ich einige Tropfen Brom und beobachtete unter Umschütteln den Eintritt der

Reaktion, den ich daran erkennen konnte, daß sich die braune Flüssigkeit hellgelb färbte. Nach und nach setzte ich dann das übrige Brom hinzu, wobei ich die Temperatur nicht über 60° C. steigen ließ. Als ich so die gesamte Menge Brom eingetragen hatte, goß ich die gelbe Flüssigkeit in Wasser. Dadurch schied sich das Chlorbromketon als gelblicher Niederschlag aus, den ich abfiltrierte. Die Spuren des noch anhaftenden Eisessig entfernte ich durch Auswaschen mit Wasser.

Diese Bromierung des Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenons konnte ich auch erreichen, wenn ich die Substanz mit der berechneten Menge Brom im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade auf 70° C. erwärmte bis zum Verschwinden der braunen Färbung.

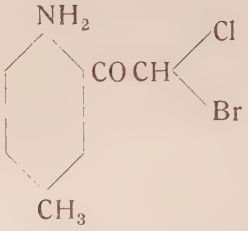
Das erhaltene Rohprodukt, vom Schmelzpunkt 136° C., kristallisierte ich aus Ligroin um. Es bildete dann schöne, gelbe Nadeln, die bei 138° C. schmolzen. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist das Chlorbromketon leicht, in Ligroin schwerer löslich und in Wasser unlöslich.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1160 g
gef. Menge Ag Cl + Ag Br = 0,1254 g
für $C_{11}H_{11}O_2NClBr$ = Molekulargew. 304,5.

Berechnet:	Gefunden:
Cl+Br = 37,93 %	= 37,6 %

p-Methyl-o-ω-chlorbromacetylanilin
(oder p-Methyl-o-aminochlorobromacetophenon).



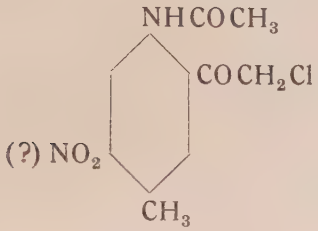
Die freie Base erhielt ich aus dem Acetderivat, indem ich 1 g davon mit 30 ccm 20 %iger Salzsäure auf freier Flamme erhitzte. Unter Abspaltung von Essigsäure, die ich am Geruch wahrnahm, ging das Keton mit gelblichgrüner Farbe in Lösung. Nach halbstündigem Kochen filtrierte ich den Rückstand ab, verdünnte die Flüssigkeit mit Wasser und fügte Ammoniumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu. Die Base schied sich darauf als gelber Niederschlag aus, den ich aus verdünntem Alkohol umkristallisierte. Es resultierten chromgelbgefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 123° C. Diese sind in Alkohol und Äther leicht, in verdünntem Alkohol und Ligroin schwerer löslich und in Wasser unlöslich.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1317 g,
gef. Menge Ag Cl + AgBr = 0,1660 g,
für $C_9H_9ONClBr$ = Molekulargew. 262,5.

Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 44,0 %	= 43,9 %

Acetamino-p-methyl-nitro-o-ω-chloracetophenon



Um das Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon zu nitrieren, übergoß ich 0,5 g davon unter Umschütteln mit 5 ccm gut gekühlter, rauchender Salpetersäure. Das Keton ging unter starker Wärmeentwicklung in Lösung, wobei die Temperatur auf 39° C. stieg. Ich erhitzte noch einige Zeit, bis die Flüssigkeit anfing zu perlen und goß dann das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser. Hierbei schied sich der Nitrokörper in gelben Flocken aus, welche ich abfiltrierte, mit Wasser auswusch und aus Alkohol umkristallisierte. So erhielt ich gelbgefärbte, glänzende Kristalle, vom Schmelzpunkt 167°, die sich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform lösten, dagegen in Äther und Ligroin unlöslich waren.

Stickstoffbestimmung.

0,1040 g Substanz gaben bei 760 mm Barometerstand und 18° C. 9,2 ccm N.

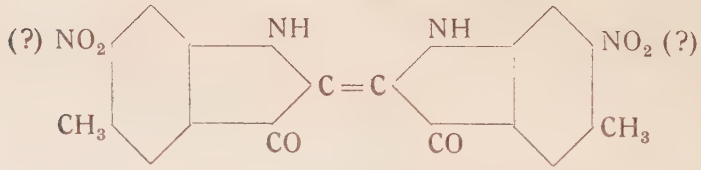
Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz = 0,1625 g
gef. Menge CO_2 = 0,2897 g
gef. Menge H_2O = 0,0610 g
für $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$ = 270,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,80 %	= 48,62 %
H = 4,06 %	= 4,19 %.
N = 10,35 %	= 10,1 %.

Einwirkung von Natronlauge auf Acetamino-p-methyl-nitro-o-ω-chloracetophenon.

Durch Einwirkung von Natronlauge auf dieses Nitroketon hoffte ich zu einem Homologen des von A. v. Baeyer dargestellten Nitroindigo[1]) zu gelangen, indem ich annahm, daß die Nitrosubstanz unter Ringschlußbildung in Dinitrodimethylindigo überginge.



Zu diesem Zwecke erhitzte ich diese Verbindung zu wiederholten Malen mit Natronlauge, und zwar übergoß ich 1 g in einem kleinen Rundkolben mit 30 ccm 7½ %iger Natronlauge und erwärmte dieses Gemisch ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierbei ging ein Teil der Substanz mit brauner Farbe in Lösung, während ein anderer Teil als blaugrüne

[1]) Berichte, 12, 1316.

Flocken ungelöst zurückblieb. Den Rückstand filtrierte ich ab, wusch erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser aus und trocknete ihn bei ungefähr 100° C. So erhielt ich ein blauschwarzes Pulver, das in Alkohol fast unlöslich war.

Stickstoffbestimmung des von Natronlauge nicht gelösten Teils.

Nr. I.

0,1159 g Substanz gaben bei 762 mm Barometerstand und 19° C. 10,9 ccm N.

Nr. II.

0,1417 g Substanz gaben bei 745 mm Barometerstand und 14° C. 14,9 ccm N.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{18}H_{12}O_6N_4$	=	380,0 Mol.-Gew.
14,73 % N		10,66 10,85 % N.

Den mit rotbrauner Farbe in Lösung gegangenen Teil säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch ein brauner voluminöser Niederschlag ausfiel, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen mehr gelblich aussah. Während die Lösung auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat eine deutliche Chlorreaktion gab, war ein Nachweis von entweichender salpetriger Säure nicht zu erbringen.

Stickstoffbestimmung der von Natronlauge gelösten und durch Schwefelsäure ausgefällten Substanz.

0,0801 g Substanz gaben bei 766 mm Barometerstand und 18° C. 6,3 ccm N.

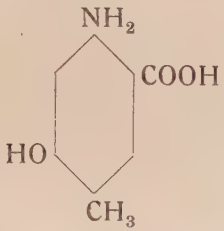
Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz = 0,1149 g,
gef. Menge CO_2 = 0,2148 g,
gef. Menge H_2O = 0,0437 g,
für (Dinitrodimethylindigo) $C_{18}H_{12}O_6N_4$ = 380,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,84 %	C = 50, 9 %
H = 3,16 %	H = 4,24 %
N = 14,73 %	N = 9,14 %.

Diese Versuche wiederholte ich sowohl mit 15 %iger als auch mit 3 %iger Natronlauge. Die Ausbeute an beiden Substanzen war hierbei eine verschiedene. So entstand bei Verwendung von 15 %iger Lauge nur wenig von der ungelösten Substanz, während bei der Reaktion mit 3 %iger Lauge mehr von der blaugrünen Substanz zurückblieb. Die angegebenen Zahlen für Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff waren aber stets die gleichen. Da die entstandenen Substanzen weniger Stickstoff enthalten als der Dinitrodimethylindigo (14,73 %) und kein Halogen mehr aufweisen, so ist damit bestimmt nachgewiesen, daß die Nitrogruppe bei der Reaktion mit Natronlauge (sogar sehr verdünnter) eliminiert wird. Ferner ist aus dem Stickstoffgehalt (9 % N) zu ersehen, daß die Moleküle der beiden Substanzen fast ebenso groß sind wie die des Dimethylindigos, da der Stickstoffgehalt fast gleich ist. Es muß somit eine weitgehende Zersetzung des intermediär gebildeten Dinitro-

dimethylindigos stattfinden. Vielleicht sind die erhaltenen Produkte Derivate der Aminooxytoluylsäure.

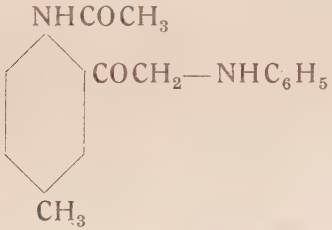


Leider konnte ich mit der geringen Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, diese interessante Zersetzung nicht beweisen.

Einwirkung von Anilin auf Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon.

1-Acetamino-4-methyl-2-phenacylanilid.

(1-Acetamino-2,4-tolacylanilid.)



Diese Verbindung erhielt ich durch Behandeln von Acetamino-p-methyl-o-chloracetophenon mit Anilin. Das Anilin als Base, reagierte jedoch in diesem Falle anders, als die Natronlauge, indem der Anilinrest an die Stelle des in der Seitenkette stehenden Chlors trat. Zur Darstellung nahm ich 1,5 g des Chlorketons mit wenig Alkohol, auf, fügte die berechnete Menge Anilin hinzu und erhitzte

einige Zeit am Rückflußkühler. Das Produkt dieser Einwirkung war, sobald ich in konzentrierter Lösung arbeitete, eine klebrige Masse, die sich nicht umkristallisieren ließ. Führte ich dagegen die Reaktion in starker Verdünnung aus, indem ich 1 g der Substanz in 100 ccm Alkohol löste und unter Zusatz von 2 Molekülen Anilin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzte, so schieden sich beim Abkühlen gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 146° C. aus.

Das Anilid ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich und in Wasser ganz unlöslich.

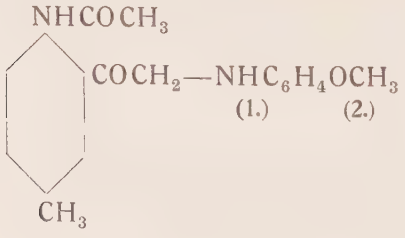
Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz = 0,1297 g,
gef. Menge CO_2 = 0,3428 g,
gef. Menge H_2O = 0,0707 g,
für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = 282,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,34 %	C = 72,1 %
H = 6,38 %	H = 6,1 %.

1-Acetamino-4-methyl-2-phenacyl-o-anisidid.

(1-Acetamino-2,4-tolacyl-o-anisidid.)



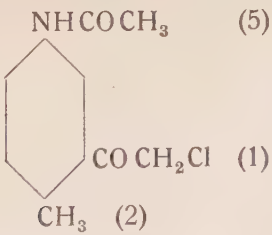
Analog wie beim Anilid gab ich 1,0 g des Chlorketons in 100 ccm Alkohol und fügte hierzu die berechnete Menge o-Anisidin (2 Mol.). Darauf erhitzte ich die Mischung anderthalb Stunden am Rückflußkühler und kühlte danach die filtrierte Lösung durch Einstellen in Eiswasser ab. Bald schieden sich nun gelbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 168° C. schmolzen. Ihre Löslichkeit in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist groß, in Ligroin geringer und in Wasser gleich Null.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz = 0,1376 g,
gef. Menge CO_2 = 0,3473 g,
gef. Menge H_2O = 0,0801 g,
für $C_{18}H_{20}O_3N_2$ = 312,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,2 %	C = 68,8 %
H = 6,41 %	H = 6,5 %.

b. **5-Acetamino-2-methyl-(ω)-chloracetophenon.**



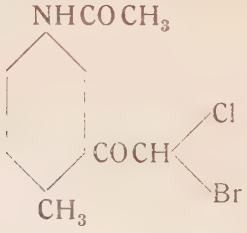
Die Metaverbindung des Acetylamino-p-methyl-chloracetophenons entsteht in größerer Menge neben

dem Orthoderivat bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid. Sie kristallisiert erst nach dem Ausfallen des o-Chlorketons aus der alkoholischen Lösung in derben, gelben Krusten aus, da sie leichter löslich ist. Kocht man diese einige Stunden mit Tierkohle, so bekommt man nach dem Umkristallisieren bernsteingelbe, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 122° C.

Das erhaltene Chlorketon wirkt stark reizend auf die Schleimhäute, besonders auf die der Nase und erzeugt heftiges Niesen.

Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in verdünntem Alkohol und nur wenig in Äther und Ligroin.

5-Acetamino-2-methyl-1-chlorbromacetophenon.



Auch hier waren die Versuche, Brom in den Kern des Acetamino-p-methyl-m-chloracetophenons einzuführen, erfolglos. Beim Erhitzen desselben mit Brom im Bombenofen erhielt ich nach dem Eingießen in Wasser und Verdampfen des zur Lösung verwendeten Chloroforms stets eine harzige Masse, die durch kein

Lösungsmittel umzukristallisieren war. Nach der bei der Orthoverbindung angegebenen Methode konnte ich jedoch eine Bromierung erreichen.

Nahm ich nämlich 2,2 g des Chlorketons mit 30 ccm Eisessig auf, gab zu der auf 60° C. erwärmten Flüssigkeit allmählich die berechnete Menge Brom (1,6 g) und goß dann dieses Reaktionsgemisch nach der Entfärbung in kaltes Wasser, so fiel ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt 110° C. zeigte. Durch Umkristallisieren aus Benzol bekam ich dann das Chlorbromketon in weißen, bei 112° C. schmelzenden Blättchen, die von Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, jedoch nicht von Ligroin gelöst werden.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,2094 g, gef. Menge Ag Cl + Ag Br = 0,2266 g, für $C_{11}H_{11}O_2NClBr$ = 304,5 Mol-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl+Br = 37,93 %	Cl+Br = 37,67 %.

Konstitutionsbeweis für das Acetamino-p-methyl-m-chlorbromacetophenon.

Um nachzuweisen, daß das Brom in die Seitenkette getreten war, versuchte ich die erhaltene Verbindung zu oxydieren. Ich mußte so folgende Säure, nämlich die 1-Acetamino-4-methyl-3-karbonsäure bekommen:

Ich suspendierte 2,0 g Acetamino-p-methyl-1-chlorbromacetophenon in 50 ccm Wasser, versetzte mit einigen Tropfen Natronlauge und fügte dann allmählich unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade eine 3 %ige Kaliumpermanganatlösung hinzu. Nachdem ich ungefähr eine Stunde erhitzt hatte, filtrierte ich den abgeschiedenen Braunstein ab, dampfte das Filtrat ein und säuerte es mit wenig Schwefelsäure an. Es schieden sich daraufhin kleine, bräunlich gefärbte, bei 175° C. schmelzende Nadeln aus, welche nach dem Auswaschen mit Wasser am Kupferdraht in der Bunsenflamme keine Halogenreaktion mehr zeigten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol entstanden fast weiße, kleine Nadeln, vom Schmelzpunkt 177° C.

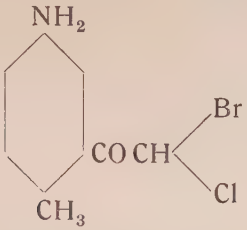
Die ausgeführte Analyse entspricht der 1-Acetamino-4-methyl-3-karbonsäure. Heißes Wasser und Alkohol löst sie leicht, Äther jedoch gar nicht.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz = 0,2135 g,
gef. Menge CO_2 = 0,4806 g,
gef. Menge H_2O = 0,0992 g,
für $C_{10}H_{11}NO_3$ = 193,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,17 %	C = 61,4 %
H = 5,7 %	H = 5,2 %.

Amino-p-methyl-m-chlorbromacetophenon
(oder p-Methyl-m-chlorbromacetylanilin.)



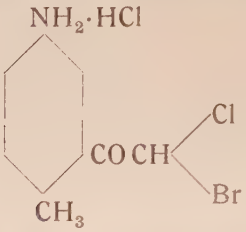
Dieses gewann ich, indem ich in einem Kölbchen 2,0 g des Acetamino-p-methyl-m-chlorbromacetophenons mit 20 %iger Salzsäure übergoß und die Mischung etwa ½ Stunde lang auf freier Flamme kochte. Dadurch löste sich das Keton mit hellbrauner Farbe. Nun verdünnte ich stark mit Wasser, filtrierte und versetzte mit Ammoniumkarbonatlösung, worauf sich die Base als zitronengelber Niederschlag ausschied. Nach dem Absetzen derselben filtrierte ich ab, wusch sie mit Wasser aus und trocknete auf Ton. Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhielt ich gelbe Nadeln, die bei 88° C. schmolzen, sich in Alkohol, Äther und Chloroform ziemlich leicht und nur wenig in Ligroin lösten.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1179 g, gef. Menge Ag Cl + Ag Br = 0,1484 g für $C_9H_9ONClBr$ = 262,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl+Br = 44,0 %	Cl+Br = 43,85 %.

Salzsaures Amino-p-methyl-m-chlorbromacetophenon.



Das salzsaure Salz vorgenannter Substanz bekam ich bei der Darstellung der freien Base aus der Acetverbindung, indem ich die entstandene hellbraune Lösung zum Teil eindampfte. Beim Erkalten schied es sich in etwas rötlich gefärbten, über 250° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln aus.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1304 g, gef. Menge 2 Ag Cl + Ag Br = 0,2098 g, für $C_9H_{10}ONCl_2Br$ = 299,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
2 Cl+Br = 50,5 %	2 Cl+Br = 51,15 %.

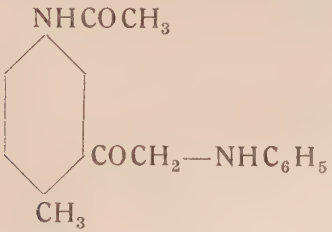
Einwirkung von Salpetersäure auf Acetamino-p-methyl-m-chloracetophenon.

Die Nitrierung des Acetamino-p-methyl-m-chloracetophenons ist mir in keinem Falle gelungen. Bei den vielen von mir angestellten Versuchen resultierte stets ein schwammiges Produkt, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein gelbbraunes Pulver darstellte, dessen Schmelzpunkt bei den einzelnen Experimenten stets verschieden war. Auch die Analysen differierten

erheblich, so daß ich annehmen mußte, daß durch Einwirkung von Salpetersäure auf dieses Chlorketon ein einheitlicher Körper nicht zu erzielen sei, und daß die erhaltene Substanz ein Gemisch von Polynitroverbindungen darstellte, welches zu trennen mir nicht gelang.

1-Acetamino-4-methyl-3-phenacylanilid.

(1-Acetamino-3,4-tolacylanilid.)



Zu einer Lösung von 4,50 g Acetamino-p-methyl-m-chloracetophenon in 100 ccm Alkohol gab ich 4 g Anilin und kochte dieses anderthalb Stunden am Rückflußkühler auf freier Flamme. Nach dem Filtrieren schieden sich aus der abgekühlten Flüssigkeit bald gelbliche Kristalle aus, die ich mit Wasser auswusch und aus Alkohol umkristallisierte. Es waren weiße, etwas verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 184° C., die in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, dagegen in Äther und Ligroin nicht löslich waren.

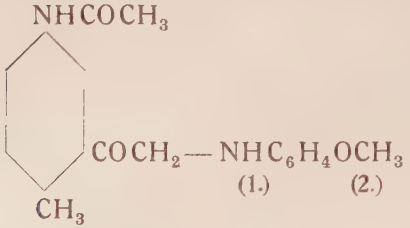
Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz = 0,1109 g,
gef. Menge CO_2 = 0,2936 g,
gef. Menge H_2O = 0,0615 g,
für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = 282,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,3 %	72,2 %
H = 6,3 %	6,2 %.

1-Acetamino-4-methyl-3-phenacyl-o-anisid.

(1-Acetamino-3,4-tolacyl-o-anisidid.)



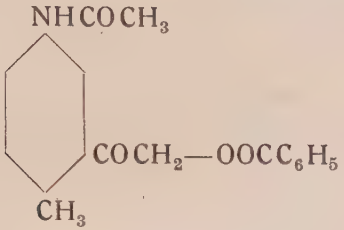
2,50 g o-Anisidin setzte ich zu einer Auflösung von 2,0 g Acetamino-p-methyl-m-chloracetophenon in 100 ccm Alkohol hinzu und kochte diese Mischung anderthalb Stunden am Rückflußkühler auf freier Flamme. In der filtrierten Lösung bildeten sich beim Abkühlen gelbe Kristalle, die, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, bei 186° C. schmolzen. Von Alkohol, Benzol und Chloroform wurden sie leicht, von Äther schwer und vonWasser gar nicht aufgenommen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz	= 0,1596 g,
gef. Menge CO_2	= 0,4043 g,
gef. Menge H_2O	= 0,0898 g,
für $C_{18}H_{20}O_3N_2$	= 312,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,2 %	C = 69,1 %
H = 6,4 %	H = 6,3 %.

Acetamino-p-methyl-m-benzoyl-methylbenzoesäureester.



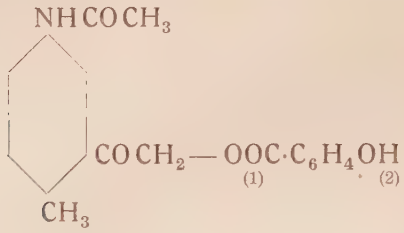
Ich mischte 10,0 g Acetamino-p-methyl-chloracetophenon mit 8 g benzoesaurem Kali, gab hierzu 30 ccm Alkohol und kochte das Gemisch am Rückflußkühler längere Zeit auf freier Flamme. Nach dreistündigem Erhitzen war die Reaktion beendet, indem sich das abgespaltene Chlor als Chlorkalium am Boden des Kolbens abgeschieden hatte. Dieses filtrierte ich ab und verdampfte dann den Alkohol. Den Rückstand wusch ich nun so lange mit Wasser aus, bis der Ablauf mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bekam ich den Ester in weißen, asbestartigen Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in verdünntem Alkohol und überhaupt nicht in Ligroin lösten.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz	= 0,1121 g,
gef. Menge CO_2	= 0,2844 g,
gef. Menge H_2O	= 0,0532 g,
für $C_{18}H_{17}O_4N$	= 311,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,4 %	C = 69,2 %
H = 5,4 %	H = 5,3 %.

Acetamino-p-methyl-m-benzoyl-methylsalicylsäureester.



Zu einer Lösung von 10,0 g Acetamino-p-methyl-m-chloracetophenon in 30 ccm Alkohol gab ich 8,0 g Natriumsalicylat und erhielt die Mischung am Rückflußkühler so lange in mäßigem Sieden, bis eine Probe, nach dem Auswaschen mit Wasser, am Kupferdraht keine Halogenreaktion mehr zeigte. Bis zur Beendigung der Reaktion, d. h. bis sich alles Chlor als Chlorkalium abgeschieden hatte, waren drei Stunden nötig. Nach dem Abdampfen des Alkohols, wusch ich den Rückstand mit Wasser aus, bis dasselbe keine Chlorreaktion mehr gab, und kristallisierte dann den Ester aus verdünntem Alkohol um.

So erhielt ich kleine, weiße Nadeln, die bei 110° C. schmolzen. In Alkohol, Benzol und Chloroform lösen sie sich sehr leicht, in verdünntem Alkohol und Äther schwerer und in Ligroin gar nicht.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

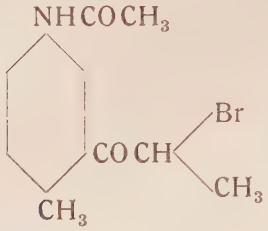
Angew. Substanz	= 0,1471 g,
gef. Menge CO_2	= 0,3554 g,
gef. Menge H_2O	= 0,0670 g,
für $C_{18}H_{17}O_5N$	= 327,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,0 %	C = 65,9 %
H = 5,2 %	H = 5,1 %.

Einwirkung von Brompropionylbromid auf p-Acettoluid.

1-Acetamino-3-brompropionyl-4-methyl-benzol

(m-Brompropionyl-p-acettoluid).



Zur Darstellung dieses Halogenketons löste ich

10 g p-Acettoluid in

20 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff,

fügte 20 g Brompropionylbromid hinzu und gab dann

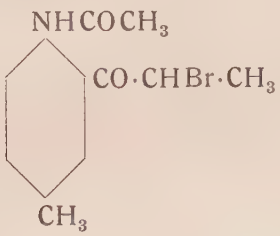
25 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid auf einmal hinzu.

Die Reaktion war zunächst ziemlich heftig, wurde aber bald schwächer, so daß ich die Umsetzung durch Erwärmen unterstützen mußte. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflußkühler war das zugegebene Aluminiumchlorid verschwunden, und die anfangs rötliche Flüssigkeit hatte eine kirschrote Farbe angenommen. Nun goß ich den Schwefelkohlenstoff ab und gab die dickflüssige, tiefrote Masse in salzsäurehaltiges Eiswasser. Unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe

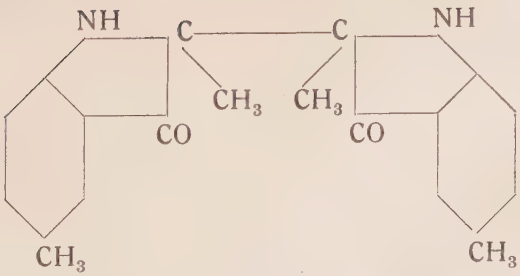
zersetzte sich die gebildete Aluminiumdoppelverbindung. Es schied sich eine braune, nach einigen Stunden fest werdende Masse aus, die ich in Alkohol löste und dann 1—2 Stunden mit Tierkohle kochte. Das bräunlich gefärbte Filtrat versetzte ich bis zur Trübung mit Wasser. Nach mehreren Stunden schieden sich nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 85° C. ab. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich rein weiße Nadeln die bei 86° C. schmolzen.

Diese Darstellung habe ich oft wiederholt in der Hoffnung die isomere Verbindung, das o-Brompropionyl-p-acettoluid, zu erhalten, um mit diesem dann die Versuche zur Darstellung eines im Fünfring und zwar am Kohlenstoffatom methylierten Indigos oder ein Derivat desselben anzustellen.

I.



II.



Leider schlugen alle diese Versuche fehl und ich erhielt die obengenannte Verbindung.

Halogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1510 g.
gef. Menge Ag Br = 0,0987 g,
für $C_{12}H_{14}O_2NBr$ = 284,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 28,17 %	Br = 27,81 %.

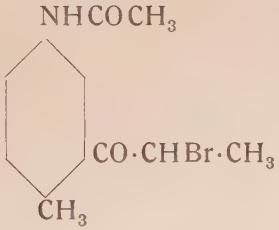
Konstitutionsbeweis.

Den Beweis, daß die Brompropionylgruppe sich in der von mir angegebenen Stellung befindet, also metaständig zum Acetaminorest steht, konnte ich nicht mit Sicherheit erbringen. Einerseits gelang mir eine Oxydation der erhaltenen Verbindung nicht, andererseits war es fraglich ob durch Einwirkung von Natronlauge eine gleiche Reaktion, wie bei der Bildung des Dimethylindigos eintritt, d. h. ob sich ein im Fünfring methylierter Indigo bildet oder nicht.

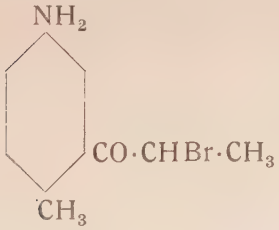
Trotzdem ist mit ziemlicher Sicherheit die m-Stellung anzunehmen, und zwar auf Grund der von Treutler[1]) und Hecker[2]) gemachten Angaben. Hiernach wird die Chloracetylgruppe durch die Acetaminogruppe stets in m-Stellung dirigiert. Ferner geht aus den Beobachtungen bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Acettoluid hervor, daß die Chloracetylgruppe und somit auch die Brompropionylgruppe nur

[1]) Dissertation, Rostock 1900. Berichte 33. 2648.
[2]) Dissertation, Rostock 1900. Berichte 33. 2648.

unter besonderen Bedingungen in o-Stellung zur Acetaminogruppe tritt. Auch in diesem Falle entsteht in größerer Menge stets die m-Verbindung. Da nun die Einwirkung von Brompropionylbromid auf p-Acettoluid eine schwächere ist, als die von Chloracetylchlorid, da außerdem die Bildung von o-Chloracetyl-p-acettoluid durch eine möglichst heftige Reaktion bedingt ist, so ist sicher anzunehmen, daß der gebildeten Verbindung, die von mir angegebene Formel zukommt.



m-Brompropionyl-p-toluidin.



Um die Acetylgruppe abzuspalten und zur freien Base zu gelangen, übergoß ich 2,0 g m-Brompropionyl-p-acettoluid mit 30 ccm 20 %iger Salzsäure und erhitzte die Mischung eine halbe Stunde lang auf freier Flamme am Rückflußkühler. Die weingelb gefärbte Lösung filtrierte ich und versetzte sie, nach dem Verdünnen

mit Wasser, mit Ammoniumkarbonatlösung. Hierdurch entstand ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen auf Ton, aus Ligroin umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 60° C. bildete.

Diese lösten sich in Äther, Alkohol und Benzol leicht schwerer in Chloroform, und waren in Wasser unlöslich.

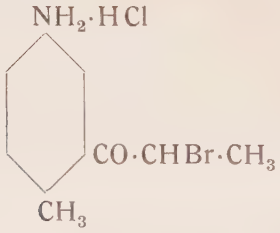
Halogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1329 g,
gef. Menge Ag Br = 0,1023 g.
für $C_{10}H_{12}ONBr$ = 242,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 33,05 %	Br = 32,7 %

Hätte der Brompropionylrest neben der Acetgruppe an dem Stickstoffatom und nicht an einem Kohlenstoffatom des Ringes gestanden, so wären beide Säurereste abgespalten worden und es wäre eine halogenfreie Substanz zurückgeblieben.

Salzsaures m-Brompropionyl-p-toluidin.



Das salzsaure Salz des m-Brompionyl-p-toluidins bekam ich, wie die Base selbst, durch Erhitzen der

Acetylverbindung mit ungefähr 20 %iger Salzsäure. Nach dem Eindampfen der filtrierten Lösung schied sich das Salz in bräunlichen, glänzenden Blättchen aus, die bei 179° C. unter Zersetzung schmolzen.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1217 g,
gef. Menge Ag Cl + Ag Br = 0,1439 g,
für $C_{10}H_{13}ONClBr$ = 278,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 41,47 %	Cl + Br = 41,20 %.

II. Derivate des m-Brom-p-acettoluids.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf m-Brom-p-acettoluid.

10 g m-Brom-p-acettoluid versetzte ich mit
20 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff,
15 g Chloracetylchlorid und nach und nach
25 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid.

Da die Reaktion nur schwach eintrat, erwärmte ich das Gemisch solange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis das hinzugefügte Aluminiumchlorid verschwunden war, und die anfangs hellrötlich gefärbte Lösung eine dunkelrote Farbe angenommen hatte. Nach dem Abkühlen verdunstete ich den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade und die dickflüssig gewordene, tiefrote Masse goß ich in Eiswasser, dem ich zur Zersetzung der Aluminium-Doppelverbindung Salzsäure zugefügt hatte. Unter Entwickelung weißer, intensiv riechender Dämpfe schied sich das Keton als weiße, bröcklige Masse aus, die ich nach einiger Zeit absaugte, auf Ton trocknete und dann in möglichst wenig Alkohol löste. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich glänzende, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 134° C. ab.

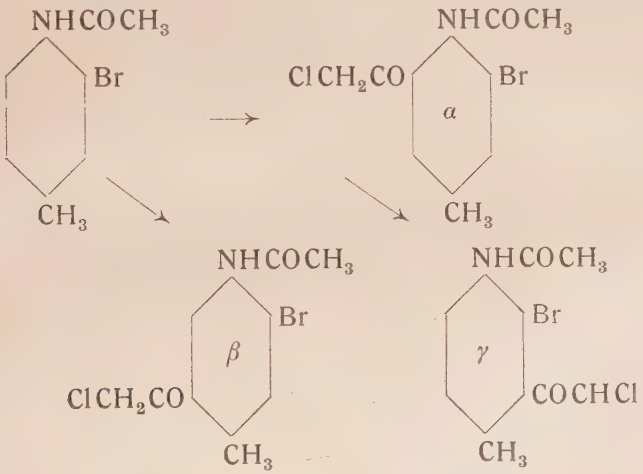
Das so erhaltene Chlorketon ist in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, unlöslich dagegen in Äther, Ligroin und Wasser.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

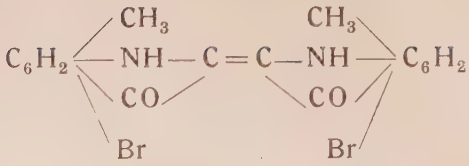
Angew. Substanz = 0,1801 g,
gef. Menge Ag Cl + Ag Br = 0,1938 g,
für $C_{11}H_{11}O_2NClBr$ = 304,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl+Br = 37,93 %	Cl + Br = 37,49 %.

Beim Eintritt der Chloracetylgruppe in das m-Brom-p-acettoluid waren folgende drei Möglichkeiten zu berücksichtigen:



Von besonderem Interesse war nur die Stellung *α*. Hatte nämlich die Chloracetylgruppe die o-Stellung zur Acetaminogruppe eingenommen, so mußte durch Kochen mit Natronlauge ein Dibromdimethylindigo entstehen:



Die von mir angestellten Versuche verliefen jedoch in jedem Falle negativ. Die Chloracetylgruppe mußte somit in m-Stellung zur Acetamino- und in o-Stellung zur Methylgruppe getreten sein. Diese Stellung ist bewiesen durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf m-Bromtoluol von G. Schneider[1]), nach dessen Angaben die Chloracetylgruppe, bei Gegenwart eines Br und CH_3, zu letzter in o-Stellung tritt. Den näheren Beweis konnte ich leider nicht erbringen, da eine Oxydation der erhaltenen Verbindung zu der entsprechenden Säure weder durch Kaliumpermanganat noch durch Wasserstoffsuperoxyd gelang.

Chloracetyl-m-brom-p-toluidin.

2,0 g der erhaltenen Acetylverbindung kochte ich mit 20 %iger Salzsäure bis zur vollständigen Lösung, verdünnte mit Wasser und versetzte dann mit Ammoniumkarbonatlösung im Ueberschuß. Es entstand ein weißer, voluminöser Niederschlag, den ich nach dem Trocknen auf Ton aus Ligroin umkristallisierte. Die Base bildet glänzende, gelbliche Nadeln, die sich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer lösen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 116° C.

[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock 1911.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1678 g,
gef. Menge Ag Cl + Ag Br = 0,2113 g,
für $C_9H_9ONClBr$ = 262,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl + Br = 44,0 %	Cl + Br = 43,87 %.

Salzsaures Salz des Chloracetyl-m-brom-p-toluidins.

Dieses erhielt ich durch Kochen der Acetylverbindung mit Salzsäure. Aus der filtrierten Lösung schied es sich nach dem Eindampfen in weißen Kristallen ab, die bei 206° C. unter Zersetzung schmolzen.

Gesamthalogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1777 g,
gef. Menge 2 AgCl + AgBr = 0,2496 g,
für $C_9H_{10}ONBrCl_2$ = 299,0 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl_2 + Br = 50,5 %	2 Cl + Br = 50,62 %.

III. Derivate des 1, 3, 5-Xylidins.

Chloracetyl-1, 3, 5-acetxylidin.

Da es mir nicht gelang, die Chloracetylgruppe direkt in das Xylidin einzuführen, so mußte ich zunächst die Acetverbindung desselben, das 1, 3, 5-Acetxylid herstellen.

Zu diesem Zwecke löste ich

5 g des käuflichen 1, 3, 5-Xylidins in
5 g Eisessig, versetzte mit
3 g Essigsäureanhydrid und kochte ungefähr 6 Stunden am Rückflußkühler. Das erhaltene Produkt goß ich in Wasser, wodurch sich eine schmutzigweiße Masse ausschied. Diese befreite ich dann durch Auswaschen mit Wasser von dem anhaftenden Eisessig. Aus Benzol umkristallisiert, resultierte das Acetxylid vom Schmelzpunkt 134° C.

Dieselbe Verbindung konnte ich einfacher auf folgende Weise erhalten. Ich löste das Xylidin in 30 ccm Benzol, gab 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und ließ diese Mischung ungefähr 24 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich das Acetxylid in weißen Nadeln abgeschieden.

Zur Darstellung des Chloracetyl-1, 3, 5-acetxylidins, gab ich in einen gut getrockneten Erlenmayer

5 g Acetxylid, übergoß dieses mit
20 g Schwefelkohlenstoff,
15 g Chloracetylchlorid und fügte allmählich
25 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid hinzu.

Hierbei ist zu beachten, daß das Aluminiumchlorid nur nach und nach unter Umschütteln eingetragen werden darf, da die Reaktion besonders im Anfang sehr heftig verläuft. Nachdem dann die Einwirkung schwächer geworden war, unterstützte ich die Umsetzung durch Einstellen des Kolbens in heißes Wasser. Als

der Prozeß beendet war, goß ich den Schwefelkohlenstoff ab und trug die dunkelgrüne Masse in Eiswasser ein. Diese anfangs ölige Masse wurde aber mit der Zeit fest, indem sich graue, bröcklige Klumpen bildeten, welche ich in Alkohol löste und unter Zusatz von Tierkohle längere Zeit am Rückflußkühler kochte. Zu der alkoholischen Lösung fügte ich solange Wasser hinzu, bis sich das Keton in kleinen, weißen Nadeln abschied, die bei 154° C. schmolzen. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich schließlich glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 156° C. Diese wurden von Alkohol und Äther leicht, schwerer von Benzol und verdünntem Alkohol und von Ligroin gar nicht aufgenommen.

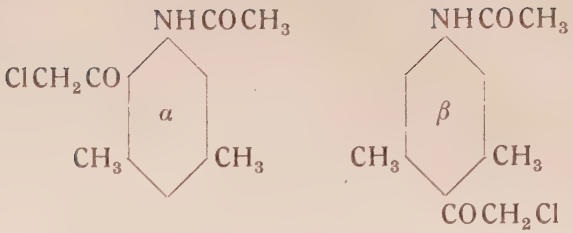
Halogenbestimmung
(nach Carius).

Angew. Substanz = 0,1732 g,
gef. Menge Ag Cl = 0,1030 g,
für $C_{12}H_{14}O_2NCl$ = 239,5 Mol.-Gew.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,81 %	Cl = 14,71 %.

Stellung der eingetretenen Chloracetylgruppe im Chloracetyl-1, 3, 5-acetxylid.

Die Chloracetylgruppe konnte sich an folgenden 2 Stellen befinden:



Um die Richtigkeit der Formel *α* zu beweisen, in denen die Chloracetylgruppe in o-Stellung zur Acetaminogruppe steht, kochte ich die erhaltene Substanz ungefähr 15 Minuten mit 7½ %iger Natronlauge. Da jedoch auch hier die Bildung eines Tetramethylindigos ausblieb, so konnte die o-Stellung nicht in Frage kommen. Die Chloracetylgruppe war also zwischen die beiden Methylgruppen getreten, so daß dem Chloracetyl 1, 3, 5-Acetxylid die Formel *β* zugeschrieben werden muß; daß diese Stelle auch die reaktionsfähigste des 1, 3, 5-Xylidins ist, ist schon durch andere Reaktionen bewiesen[1]).

[1]) Berichte 21, 643.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Kunckell, spreche ich auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank aus für das meinen Arbeiten entgegengebrachte Interesse, sowie für seine liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat.

Carl Blumenreuter.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Carl Blumenreuter bin ich am 16. November 1881 in Berlin geboren. Daselbst besuchte ich das Sophien-Real-Gymnasium. Nach Verlassen dieser Anstalt widmete ich mich dem Apothekerberuf und bezog Michaelis 1905 die Universität Marburg. Im April des Jahres 1907 ging ich nach Rostock, wo ich am 1. Juli 1908 das pharmazeutische Staatsexamen mit Note I bestand. Hiernach widmete ich mich dem Studium der Chemie. Im Jahre 1909 bestand ich das chemische Verbandsexamen und promovierte am 12. Juli 1911.